

学校编码: 10384
学 号: B200425018

分类号____密级____
UDC_____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

铂团簇气相催化活性的密度泛函理论研究

Relativistic Density Functional Studies on the Catalytic
Reactivity of Platinum Clusters in the Gas Phase

夏 飞

指导教师姓名: 曹泽星教授

申请学位级别: 理 学 博 士

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2007 年 5 月

论文答辩时间: 2007 年 5 月

学位授予日期: 2007 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2007 年 5 月

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

(请在以上相应括号内打“√”)

导师签名: 日期: 年 月 日

目 录

摘要.....	I
第一章 绪论.....	1
第一节 研究背景简介.....	1
1.1 金属阳离子与甲烷的气相反应.....	1
1.2 铂阳离子团簇的气相反应性.....	2
1.2.1 脱氢反应.....	2
1.2.2 碳杂原子键耦合反应.....	4
1.3 本论文拟开展的工作.....	4
第二节 计算方法简介.....	7
2.1 密度泛函理论.....	7
2.2 相对论密度泛函方法.....	10
2.2.1 相对论量子力学基本方程.....	10
2.2.2 相对论有效核势方法.....	11
2.2.3 ZORA 近似方法.....	11
参考文献.....	12
第二章 铂团簇阳离子活化甲烷的理论研究.....	19
2.1 前言.....	19
2.2 计算方法.....	20
2.3 结果和讨论.....	21
2.3.1 PtM^+ ($M=Cu, Ag, Au$) 催化 CH_4 脱氢.....	21
2.3.2 Pt_2^+ 催化 CH_4 脱氢.....	23
2.3.3 Pt^+ 与 PtM^+ 催化活性的讨论.....	24
2.3.4 Pt_n^+ ($n=3,4$) 催化 CH_4 脱氢.....	26
2.4 结论.....	29
参考文献.....	29

第三章 PtMCH_2^+ ($\text{M}=\text{Pt}, \text{Au}$)与氨反应机理的理论研究.....	33
3.1 前言.....	33
3.2 计算方法.....	34
3.3 结果与讨论.....	35
3.3.1 PtMCH_2^+ ($\text{M}=\text{Pt}, \text{Au}$)的结构与稳定性.....	35
3.3.2 Pt_2CH_2^+ 与 NH_3 的脱氢反应.....	36
3.3.3 PtAuCH_2^+ 与 NH_3 的脱氢反应.....	38
3.3.4 $[\text{Pt}, \text{Au}, \text{C}, \text{H}_3, \text{N}]^+$ 与 NH_3 的反应.....	41
3.4 结论.....	42
参考文献.....	44
第四章 Pt_4CH_2^+ 与分子氧的 C-O 键耦合反应机理研究.....	46
4.1 前言.....	46
4.2 计算方法.....	47
4.3 结果与讨论.....	47
4.3.1 Pt_4CH_2^+ 与 O_2 复合物的结构与稳定性.....	47
4.3.2 Pt_4CH_2^+ 与 O_2 的反应机理.....	50
4.3.3 Pt_4CH_2^+ 与 O_2 的脱氢反应途径.....	50
4.3.4 生成 CO 和 H_2O 的反应途径.....	51
4.3.5 生成 HCOOH 的反应途径.....	53
4.4 结论.....	54
参考文献.....	54
第五章 密度泛函理论研究核苷质子亲和能.....	57
5.1 前言.....	57
5.2 计算方法.....	58
5.3 结果与讨论.....	58
5.3.1 核苷异构体和亲电反应位.....	58

5.3.2 鸟嘌呤核苷的稳定性和质子亲和能.....	60
5.3.3 胞嘧啶核苷的稳定性和质子亲和能.....	62
5.3.4 线嘌呤核苷的稳定性和质子亲和能.....	64
5.3.5 胸腺嘧啶核苷的稳定性和质子亲和能.....	65
5.4 结论.....	66
参考文献.....	66
发表论文.....	71
致谢.....	72

TABLE OF CONTENT

Abstract	III
Chapter 1 Introduction	1
Section 1 Background Introduction	1
1.1 Reactions of Metal Cations with Methane	1
1.2 Reactivity of Cationic Platinum Clusters	2
1.2.1 Dehydrogenation Reactions	2
1.2.2 Reactions of Carbon-Heteroatom Bond Coupling	4
1.3 Objectives of the doctoral dissertation	4
Section 2 Computation Methods	7
2.1 Density Functional Theory	7
2.2 Relativistic Method	10
2.2.1 Relativistic Quantum Mechanics Equation	10
2.2.2 Relativistic Effective Core Potential	11
2.2.3 ZORA Method	11
References	12
 Chapter 2 Relativistic Density Functional Studies of Methane Activation by Platinum Cationic Clusters	19
2.1 Introduction	19
2.2 Computational Methods	20
2.3 Results and Discussion	21
2.3.1 Reactions of PtM^+ (M=Cu, Ag, Au) with CH_4	21
2.3.2 Reactions of Pt_2^+ with CH_4	23
2.3.3 Reactivity of Pt^+ and PtM^+ (M=Cu, Ag, Au)	24
2.3.4 Reactions of Pt_3^+ and Pt_4^+ with CH_4	26
2.4 Conclusions	29
References	29

Chapter 3 Theoretical Studies of the Reactions of PtMCH_2^+ (M=Pt, Au) with NH_3 in the Gas phase.....	33
3.1 Introduction.....	33
3.2 Computational Methods.....	34
3.3 Results and Discussion.....	35
3.3.1 Structures and Stability of Species PtMCH_2^+ (M=Pt, Au)	35
3.3.2 Reactions of Pt_2CH_2^+ with NH_3	36
3.3.3 Reactions of PtAuCH_2^+ with NH_3	38
3.3.4 Reactions of $[\text{Pt, Au, C, H}_3, \text{N}]^+$ with NH_3	41
3.4 Conclusions.....	42
References.....	44
 Chapter 4 Theoretical Studies of the Reactions of Pt_4CH_2^+ with O_2.....	46
4.1 Introduction.....	46
4.2 Computational Methods.....	47
4.3 Results and Discussion.....	47
4.3.1 Structures and stabilities of Pt_4CH_2^+ and its complex with O_2	47
4.3.2 Mechanisms of reactions of Pt_4CH_2^+ with O_2	50
4.3.3 Reaction pathway to elimination of H_2	50
4.3.4 Reaction pathway to CO and H_2O	51
4.3.5 Reaction pathway to HCOOH	53
4.4 Conclusions.....	54
References.....	54
 Chapter 5 Density Functional Theory Study of Proton Affinities of Deoxynucleosides.....	57
5.1 Introduction.....	57
5.2 Computational Methods.....	58

5.3 Results and Discussion	58
5.3.1 Tautomers and Fukui Functions	58
5.3.2 Features and Proton Affinities of dG	60
5.3.3 Features and Proton Affinities of dC	62
5.3.4 Features and Proton Affinities of dA	64
5.3.5 Features and Proton Affinities of dT	65
5.4 Conclusions	66
References	66
 List of publications	 71
Acknowledgments	72

铂团簇气相催化活性的密度泛函理论研究

摘要

近年来,过渡金属团簇催化性质的研究已经引起实验和理论研究者们的广泛关注。作为简单的催化模型,中等尺寸的过渡金属团簇已经被应用于解释和分析异相催化反应的反应机理,所以研究过渡金属团簇的反应性对于揭示复杂的表面化学反应有相当重要的意义。铂是催化应用中最重要的一种过渡金属元素,作为高效的均相和异相催化剂已经广泛运用于工业催化过程。

由于实际应用的重要性,铂团簇成为大量实验和理论研究的对象。尽管目前对铂团簇与小分子反应性质的研究积累了许多的实验观测,但相关的理论研究仍然相对缺乏,要进一步地了解铂团簇高催化反应活性的本质有待进行深入的理论分析。本文通过对几类不同尺度的铂团簇与小分子气相反应机理的理论计算研究,加强了对铂团簇反应性的认识,计算得到的主要结论如下:

(1) 异核双金属阳离子簇 PtM^+ ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) 在气相中和甲烷容易发生脱氢反应。在 PtM^+ ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) 和甲烷的脱氢过程中, DFT 计算表明甲烷第一根碳氢键的活化是无能垒过程,第二根碳氢键的活化和最后分子氢的消除过程一般为速率决定步骤。双金属阳离子 PtM^+ 中惰性金属 M ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) 的存在可以有效地促进 C-H 键的活化,即双金属阳离子活化甲烷存在协作效应。在铂阳离子团簇 Pt_n^+ ($n=2-4$) 和甲烷的反应过程中,从氢分子复合物消除氢分子是反应的速率决定步骤。在双金属 Pt_2^+ 与 CH_4 的反应过程中,反应的自旋态可能发生改变,从高自旋态转变到低自旋态,这有助于提高脱氢反应效率。由于最终的生成产物拥有较高的热力学稳定性, Pt_2^+ 与 Pt_3^+ 阳离子团簇都能有效地和甲烷发生脱氢反应。计算结果表明,相对于较小的铂阳离子团簇 Pt_n^+ ($n=1-3$) 而言,四聚体 Pt_4^+ 与甲烷的脱氢反应途径在热力学上是不利的,解释了 Pt_4^+ 脱氢反应效率较低以及脱氢反应的逆反应容易发生的实验事实。

(2) 密度泛函理论计算研究了双金属物种 PtMCH_2^+ ($\text{M}=\text{Pt}, \text{Au}$) 与氨的碳氮键耦合及脱氢反应机理。计算结果表明,同核双金属物种 Pt_2CH_2^+ 和氨脱氢反应是直接在 Pt_2CH_2^+ 的 CH_2 部分发生双氢消除,最终生成碳化物的过程,反应的速率决定步骤为碳氢键活化。而异核双金属物种 PtAuCH_2^+ 的反应性不同于同核的 Pt_2CH_2^+ , 其氘代的产物 PtAuCD_2^+ 和氨反应得到三种不同的脱氢产物。在氢转移的过程中,碳氢键和氮氢键的活化是相互竞争的,而来源于 $-\text{CH}_2$ 和 NH_3 共同脱氢的通道是最有利的反应途径。 PtAuCH_2^+ 与氨反

应得到的离子氨基卡宾物种 AuPtCHNH_2^+ 将与第二分子氨进一步发生反应消除氢分子 H_2 和金属氢化物 AuH 。气相中双金属物种 PtAuCH_2^+ 和 Pt_2CH_2^+ 反应性的不同归结于它们反应前驱体几何和电子结构的差异。 Pt_2CH_2^+ 在气相中只有一种能量最稳定的构型，而 PtAuCH_2^+ 却存在两种能量相近的异构体。

(3) 应用相对论密度泛函计算研究了有机金属化学物 Pt_4CH_2^+ 和氧分子的碳-氧键耦合反应机理。计算表明， Pt_4CH_2^+ 的反应活性不同于较小的金属卡宾物种 PtCH_2^+ ，其反应活性存在尺寸效应。根据计算的结果， Pt_4CH_2^+ 和氧分子的脱氢反应通道在热力学和动力学上都是不利的。尽管如此， Pt_4CH_2^+ 和氧反应成生产物 $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$ 和 HCOOH 的途径却是显著放热的，和 PtCH_2^+ 与氧分子的反应相比，此两条途径有较高的反应效率，与实验观测一致。计算预测一氧化碳的消除及氢转移过程是生成 $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$ 和 HCOOH 通道的速率决定步骤。

(4) 计算结果显示，处理相对论效应较显著的过渡金属铂体系时，仅对其内层电子采用相对论有效核势 (RECP) 描述是不够的，相对论效应对于铂、金元素的价电子有显著的影响，进而影响过渡金属体系的成键性质。然而，采用近似的 ZORA 相对论密度泛函计算方法，可以准确地描述反应体系物种的结构、相对稳定性及其热力学性质。尽管如此，对一些旋-轨耦合效应显著的体系，合理地处理旋-轨耦合效应是重要的。

关键词：过渡金属铂团簇、催化活性、反应机理、C-H 和 N-H 键活化、C-N 和 C-O 键耦合、密度泛函计算

Relativistic Density Functional Studies on the Catalytic Reactivity of Platinum Clusters in the Gas Phase

Abstract

Catalytic reactions mediated by transition-metal clusters have attracted considerable attention in recent years. The intermediate-size clusters of transition metal have been used as simplified models for the study of heterogeneous catalysis, which may have significant implications for revealing the intrinsic mechanisms of reactions on surfaces. One of the most important metal in catalytic applications is platinum; it has been used widely as a heterogeneous and homogeneous catalyst in numerous industrially catalytic processes.

Because of their fundamental and practical importance, platinum clusters have been the subjects of extensive theoretical and experimental studies. However, the current knowledge on the reactivity of larger platinum clusters reacting with small molecules is mostly phenomenological in nature. A better understanding may be provided by theoretical investigations, which form the basis of the present works. The following conclusions have been drawn from our calculations:

(1) In the dehydrogenation reactions of PtM^+ ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) with CH_4 , cleavage of the first C-H bond is quite facile without barrier. The second C-H bond activation and the release of H_2 from molecular complex are generally the rate determining steps. The existence of M in the PtM^+ ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) efficiently facilitate the activation of the C-H bond, which is called the bimetallic cooperative effect. In the reactions of Pt_n^+ ($n=2-4$) with CH_4 , the H_2 eliminations from the dihydrogen complex are the rate-determining steps. Spin crossover may occur in the reaction of Pt_2^+ and CH_4 from the high spin state to the low spin state, which might lead to the enhancement of the reaction efficiency. The cationic clusters Pt_2^+ and Pt_3^+ can dehydrogenate methane efficiently due to remarkable thermodynamic stability of the products. The dehydrogenation of methane induced by Pt_4^+ is less favored thermodynamically than Pt_n^+ ($n=1-3$), which account for the lower reactivity of Pt_4^+ upon dehydrogenation in the experiments.

(2) Dehydrogenation and C-N coupling from PtMCH_2^+ ($\text{M}=\text{Pt}, \text{Au}$) and NH_3 have been investigated. Calculations reveal that in the case of Pt_2CH_2^+ only direct elimination of H_2

occurs from the moiety of CH_2 . The heterometallic PtAuCH_2^+ exhibits reactivity different from Pt_2CH_2^+ . The dehydrogenation from C-H and N-H activation can occur in competitive mechanisms. The ionic product aminocarbene AuPtCHNH_2^+ reacts with NH_3 , leading to the loss of H_2 and AuH . Different reactivities of PtAuCH_2^+ and Pt_2CH_2^+ with NH_3 arise from distinct geometrical and electronic structures of their reactive precursors. In the gas phase, Pt_2CH_2^+ has only one most stable structure whereas PtAuCH_2^+ has two isoenergetic isomers.

(3) Computational investigations on the reaction of Pt_4CH_2^+ with O_2 have been carried out. Calculations indicate that the reactivity of Pt_4CH_2^+ toward O_2 is different from the metallic carbene PtCH_2^+ , showing remarkable size dependence. The dehydrogenation route in the reaction of Pt_4CH_2^+ with O_2 is quite unfavorable both dynamically and thermodynamically. However, the reaction channels to products $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$ and HCOOH with involvement of the C-O bond coupling are strikingly exothermic. The release of $\mu_2\text{-CO}$ and the hydrogen transfer to $\mu_2\text{-CO}$ are key steps for the entire reaction channels to $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$ and to HCOOH .

(4) Present relativistic density functional computations support that that the relativistic effects in these transition-metal systems are remarkable. Generally, the use of only the relativistic effective core potential (RECP) for transition metals is not enough for reasonable description of their reactivities and ground-state properties. The relativistic effects of their valence electrons in these transition-metal systems are also important, which will modify their bonding features. The approximate ZORA relativistic method could reasonably describe the structures and relative energies of species involved in the reaction mediated by the transition-metal platinum, and it was verified to be an effective tool for study of these heavy transition-metal systems.

Keywords: Transition-metal platinum clusters; Catalytic reactivity; DFT calculation; C-H and N-H bond activation; C-N and C-O bond coupling; Reaction mechanisms.

第一章 绪论

第一节 研究背景简介

1.1 金属阳离子与甲烷的气相反应

饱和烷烃及烯烃小分子的碳氢键及碳碳键活化研究因为其广阔的应用前景而受到大量实验家及理论研究者的注意^[1-14]。甲烷,作为一种便利的能源来源,在气相中和金属阳离子反应及转化利用成为近年来实验和理论研究的焦点^[15-25]。虽然甲烷是最简单的单碳氢化物,但它的碳氢键活化研究仍然面临着巨大的挑战^[26,27],因为甲烷的碳氢键具有较大的惰性和强度(约 $105 \text{ kcal mol}^{-1}$)^[28]。在很多甲烷参与的反应中,甲烷碳氢键活化详细的过程与机理仍然不是很清楚,并且这些反应的发生过程受到了许多复杂因素的影响,如溶剂化效应,配体效应,压力和尺寸效应等等。在这种情况下,借助较高级的质谱技术等实验手段^[29]为研究小分子碳氢化合物碳氢键和碳碳键在无外部因素干扰下的活化机理提供了可能,因为反应物在极高真空极低浓度的实验条件下发生化学反应,排除了上述效应对反应过程的影响,气相质谱实验的研究结果为小分子碳氢化合物碳氢键活化的内在反应机理提供了最直接最清晰的实验证明,为分析与研究在其它复杂情况下发生的化学反应提供了相当重要的信息。与此同时,量子化学理论计算为气相质谱实验结果提供了最合理最有力的支持。

气相中甲烷和单金属阳离子的反应是最早研究的甲烷功能化途径之一。Allison 等^[30]在 1979 年就已经发现过渡金属阳离子在气相中能够自发地活化碳氢键。随后,大量的实验和理论研究^[31-61]报道了气相中过渡金属阳离子 M^+ 和烷烃小分子发生的反应。一般在气相中经常观察到的一类反应是烷烃与金属阳离子的脱氢反应。就甲烷而言,在气相中与过渡金属阳离子发生脱氢反应有一定的选择性。早期的实验综合研究表明^[2],甲烷与周期表第一周期和第二周期过渡金属阳离子的脱氢反应是吸热的,唯一的例外是钪金属阳离子,它是到目前为止发现的唯一与甲烷反应放热的第二周期过渡金属阳离子。对于第三周期过渡金属阳离子 M^+ ($M = \text{Ta}, \text{W}, \text{Os}, \text{Ir}, \text{Pt}$) 等来讲^[15],金属阳离子可以在室温条件下自发地和甲烷发生脱氢反应形成金属卡宾物种 PtCH_2^+ ,并放出一定的热量。通常,如果此反应放热则要求生成的金属卡宾物种中的金属碳键键能强度必须大于 $111 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[16]。到目前为止,许多金属阳离子与甲烷详细的反应机理已经在各种理论水平下进行了研究,包括了一系列过渡金属的阳离子 Sc^+ ^[43,44], Ti^+ - Cr^+ ^[45], Fe^+ ^[46-48], Rh^+ ^[55-56], Co^+ ^[57], Ir^+ ^[69], Os^+ ^[61]和 Pt^+ ^[34-36]等。

1.2 铂阳离子团簇的气相反应性

1.2.1 脱氢反应

在所有的过渡金属中，铂作为一种最具催化潜力的元素已经被广泛应用于工业生产，如工业上生产氰化氢就利用了铂或铂铑合金作为异相催化剂在高温下进行合成^[62-64]。另外，铂催化剂也被广泛应用于石油工业，如石油提炼过程中的脱氢和氢化过程。考虑到这些异相催化反应的重要性以及在理论上模拟异相催化反应面临的巨大困难，研究与发展铂簇理论模型及在气相中研究铂簇的催化反应性对于理解表面反应起着重要作用。最简单的铂簇反应就是单核铂金属阳离子与甲烷的脱氢反应，即 $\text{Pt}^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{PtCH}_2^+ + \text{H}_2$ ，这是目前实验和理论研究最详细的一种反应。Irikura 等^[15]最早报道了第三周期金属阳离子与甲烷的脱氢反应及反应效率，如表一所示。实验发现， Pt^+ 可以有效的和甲烷发生反应，而 Au^+ 却没有任何反应性。在随后的理论研究中^[16]，Irikura 等详细地分析和解释了第三周期金属阳离子和甲烷脱氢反应性所受可能因素的影响。

Irikura 等^[16]主要分析了三个可能的因素对第三周期过渡金属阳离子反应性的影响：

(1) 轨道尺寸。一般对于第三周期过渡金属来讲，金属-配体键比相应的第一周期及第二周期的金属强^[65]。由于镧系收缩及相对论效应引起的外层轨道的尺寸和稳定性的改变将增加金属中心和本体间的重叠成键的效应^[66-69]。价层 s 和 d 轨道受镧系收缩的强烈影响，d 轨道的尺寸大小变化显示出了周期性的趋势 $3d < 4d < 5d$ ，这跟期望的结果一致，但是 s 轨道的变化却并没有同样的趋势，表现为 $4s \approx 6s < 5d$ ^[67]。对于第三周期过渡金属来讲，6s 和 5d 价轨道在轨道尺寸大小上相对比较接近 ($R_s - R_d \approx 0.65$)。因此导致了第三周期过渡金属阳离子的 sd 轨道杂化更加有效，如表一所示，s 轨道半径沿周期表从左至右有收缩的趋势。另外一个考虑是金属和碳之间形成的 σ 键和 π 键的最优键长也依赖于价层 s 和 d 轨道的大小。如果 s 轨道较 d 轨道弥散，形成的 σ 键中将包括较多的 s 轨道特征，金属-碳键的长度是 s 轨道及 d 轨道协同作用的结果，对于第三周期的过渡金属来讲，s 轨道及 d 轨道的尺寸大小具有最优的匹配效果。(2) 激发能。在形成的卡宾物种中，如果金属阳离子要和亚甲基碎片成键，需要由阳离子基态激发到有利于成键的组态^[70,71]。对于氢化物 MH^+ ， M^+ 和氢合理成键的组态通常为 $d^{n-1}s^1$ 组态，但对于第二第三周期过渡金属来说 d^n 组态更具有重要的地位，而实际的成键情况往往介于不同组态之间。Irikura 等发现第三过渡金属阳离子同甲烷的反应性可以很好地通过与亚甲基成键需要的 $d^{n-1}s^1$ 组态来说明。如表一所示，同 Pt^+ 的激发能 $13.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ 比较而言， Au^+ 从

基态组态 $5d^{10}$ 激发到 $6s^1 5d^9$ 组态需要 $43.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ 的能量, 比 Pt^+ 的激发能高出了 $29.3 \text{ kcal mol}^{-1}$, 在能量上是非常不利的, 也就是说 Au^+ 从基态激发到适合成键的组态需要较高的能量。(3) 交换能。交换能主要来自于 d 电子与 d 电子的交换作用以及 d 电子与 s 电子间的作用。从表一中的数据可以看出, Pt^+ 达到 $6s^1 5d^8$ 组态需要 $18.2 \text{ kcal mol}^{-1}$, 比相应的 Au^+ 高出 $13.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ 。将激发态和交换能两种能量因素综合起来考虑, Au^+ 需要的能量比 Pt^+ 约高 $16.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ 。这个原因可能导致了 Au^+ 与 CH_4 在气相中的反应是吸热性的, 最终解释了 Au^+ 为什么对甲烷没有脱氢活性。

表一. 激发能、交换能损失、轨道尺寸及与甲烷的反应性

Ions	Prom. E ^a	Exch. ^b	Tot. E ^c	r_s^d	k/k_l^e	$D(\text{M}^+-\text{CH}_2)^f$
La^+	4.0	4	8	2.37	0.0	98.2
Hf^+	10.4	18.1	28.5	1.91	0.0	102
Ta^+	0	30.6	30.6	1.80	0.3	>111
W^+	0	43.9	43.9	1.73	0.1	>111
Re^+	0	58.0	58.0	1.69	0.0	102
Os^+	0	41.5	41.5	1.64	0.3	>111
Ir^+	0	31.3	31.3	1.61	0.7	>111
Pt^+	13.7	18.2	31.9	1.59	0.4	>111
Au^+	43.0	4.9	47.9	1.56	0.0	>95

^a 需要达到 $d^{n-1}s^1$ 组态的能量 (kcal mol^{-1}) ^b 形成双键的交换能损失 (kcal mol^{-1})

^c 激发能与交换能之和 ^d $6s$ 轨道的半径的均方根值 ^e 与甲烷的反应效率 ^f 键长

Heinemann 等^[34]用 B3LYP 方法详细地计算了 Pt^+ 与甲烷反应的势能曲线, 计算结果表明, 反应生成最终产物 PtCH_2^+ 与 H_2 相对于反应物 Pt^+ 与 CH_4 稍微地放热 $1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$, 非常接近于实验测得放热性 $2.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[35]。反应从 Pt^+ 与 CH_4 开始经过的碳氢键活化与氢转移生成最稳定的中间体 $\text{HPt}(\text{CH}_3)^+$, 放出热量 $39.8 \text{ kcal mol}^{-1}$, 然后再活化碳氢键形成双氢化物 $\text{H}_2\text{Pt}(\text{CH}_2)^+$, 最后通过从氢分子复合物 $(\text{H}_2)\text{Pt}(\text{CH}_2)^+$ 中消除 H_2 生成阳离子金属卡宾物种 $\text{Pt}(\text{CH}_2)^+$ 。Pavlov 等^[35]和 Zhang 等^[36]之后也重新计算了此反应的势能面, 均得到了类似的结论。Heinemann 等^[34]认为脱氢过程中, 双氢化物 $\text{H}_2\text{Pt}(\text{CH}_2)^+$ 的形成可以解释为 Pt^+ 的基态电子组态 $5d^9$ 激发一个电子形成 $6s^1 5d^8$ 组态, 然后通过 sd^2 杂化具备形成三键的能力。除了单金属阳离子 Pt^+ 外, 最新的质谱实验^[74-77]也发现一些较大的铂阳离子团簇 $\text{Pt}_n^{+/-}$ ($n=2-22$) 也具有较高的脱氢活性以及一些含铂的异核双金属阳离子 PtM^+ ($M=\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) 同样可以活化甲烷^[78-80]。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库